

PAT-NO: JP356084468A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56084468 A
TITLE: EXTERIOR PARTS OF HARD METAL FOR WATCH
PUBN-DATE: July 9, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
HARADA, MASANOBU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
SEIKO EPSON CORPN/A

APPL-NO: JP54161986
APPL-DATE: December 13, 1979

INT-CL (IPC): C23C013/04 , C22C019/07 , C23C011/08 , G04B037/22

US-CL-CURRENT: 420/436

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance wear proof, corrosion resistance and decorative properties by forming a golden nitride layer such as TiN or the like having a specific thickness and a hardness on a surface of a watch case comprising a Co alloy consisted of a specific component composition such as Cr, W or the like and having a predetermined hardness.

CONSTITUTION: The exterior parts for the watch is obtained by forming at least one golden nitride layer such as TiN, TaN, ZrN or HfN with a coating thickness of 0.1~20 μ m and a Microvickers' hardness Hv 1,000~2,500 on a surface of the watch case comprising Cr; 3~85%, W; 3~30%, Ni: 30% or less, C; 3% or less, Si; 2% or less, Mn; 1% or less, Fe; 2% or less, a balance of Co and inevitable impurities in the wt% basis and having a Microvickers' hardness Hv of 300~1,000. Because this parts are excellent in wear proof and corrosion resistance as well as display a beautiful golden color, the commodity value is enhanced.

COPYRIGHT: (C)1981, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—84468

⑪ Int. Cl.³
C 23 C 13/04
C 22 C 19/07
C 23 C 11/08
G 04 B 37/22

識別記号

庁内整理番号
7537—4K
7109—4K
6737—4K
7027—2F

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 硬質時計用外装部品

⑮ 特 願 昭54—161986

⑯ 出 願 昭54(1979)12月13日

⑰ 発 明 者 原田正信

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

⑱ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都中央区銀座4丁目3番4号

⑲ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

1. 発明の名称 時計用外装部品

2. 特許請求の範囲

Cr を 3 ～ 8 5 重量％、W を 3 ～ 3 0 重量％、Ni を 3 0 重量％以下、U を 3 重量％以下、Si を 2 重量％以下、Mn 1 重量％以下、Fe を 2 重量％以下、残部 Co 及び不可避免的不純物から成り、マイクロピツカース硬度 Hv 300 ～ 1000 を有する Co 基合金によつて作成されうる時計部表面上に、被膜厚 0.1 ～ 2.0 μm、硬度 Hv 1000 ～ 2500 の TiN、Ta₂N、ZrN、HfN 等の金色窒化物層を少なくとも一層形成せしめることを特徴とする硬質時計用外装部品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、硬質材料から成る時計用外装部品、特に、時計部表面上に、TiN、Ta₂N、ZrN、HfN 等の金色窒化物層（硬質被膜）を少なくとも一

層形成せしめ、耐摩耗性、及び耐食性を特徴とさせた硬質装飾時計部に関するものである。以下、TiN を中心に述べる。

従来の時計ケースは、ステンレス材あるいは、低硬質材料にめつきを施した時計が殆んどで、このため、長期間、携帯した場合に、時計表面上に、かなりのキズが見られ、装飾品としての価値を半減している。また、金色の色調を有する時計は、金メッキによるものが殆んどで、硬度 Hv 150 ～ 250 と低硬質のため、容易にキズが付いてしまう。

このため、最近では、キズが付きにくいという事で、超硬合金を材料とした硬質時計が、市場で知られる。しかし、こうした時計は、硬度 Hv 1000 以上と高く、耐衝撃性に劣るため、携帯中に落下した際に割れ易い欠点を持つ。又、加工性が、良好でないために、製造コストを高くしている。

本発明は、かかる欠点を無くすもので、硬度 Hv 300 ～ 1000 を有する Co 基合金を材質とした、硬質時計部表面上に、TiN 等の硬質被膜を

形成せしめ、時計飾表面をより硬質とし、耐摩耗性、及び耐食性とし、キズが付きにくく、落下した場合にも、割れないという特徴を持たせている。さらに、金めつき以外の金色として、TiN等の持つ美麗な金色を有効に使用し、キズが付きにくい硬質金色ケースとして、付加価値の高い時計ケースの製造を可能ならしめている。また、Co基合金は、硬度Hv1000以下と、超硬合金に比べて硬度が低いため、加工性も良く、コスト的にも超硬ほど負担にならない。このように、本発明において製造されうる時計飾は、製造的にも、超硬以上に、長所を持ち、機能特性及び外観においても、超硬と同時の、あるいは、超硬には無い特性を見出すことができる。

本発明において、Co基合金の成分比を特許請求の範囲に限定したのは、硬度Hv500~1000を有し、すぐれた靱性、及び良好な加工性を得るためであり、具体的に次の理由による。

Crは、3%以下の含有量では、十分な硬度が得られず、また、85%を超えた場合には、靱性低

- 3 -

また、硬度をHv1000~2500、被膜厚0.1~20 μ mと限定したのは、次の理由による。

硬度Hv1000以下では、長期間携帯した場合、あるいは落下した場合にキズが見られ、硬度Hv2500を超えると、落下した場合に欠ける可能性があるため、硬度Hvを1000~2500と限定した。また、被膜厚が、0.1 μ m以下であると母材の硬度の影響が、出てしまうため、Hv1000以上とされない。20 μ m以上の被膜厚とするためには、処理時間が長くなり、コストが高くなる。逆に20 μ m以下でも、十分な硬度が得られるため、被膜厚は0.1~20 μ mと限定した。

本発明においては、窒化物であるTiNを被覆するため反応性イオンブレイティング法により実施した。この方法は、不活性ガスのみならず、酸素、窒素、アセチレン等のガスを装飾内に導入して放電させ、プラズマ状態を形成し、その中で、蒸発粒子のイオン化、及び活性化を促進し、相互の反応を容易にし、所定の基板上に反応生成物を堆積させる方法である。

- 5 -

下の原因になるため、成分範囲は、3~85重量%が望ましい。Wは、30%以上含有すると、Cr, Niの含有量を低下させ、成分バランスを崩し、耐食性を劣化させる原因となる。また、3%以下であると強度が出ず、従つて、3~30重量%含有するのが適切である。Niは、他の成分との関係から、30%以上含有した場合には、強度及び加工性が、劣化するため、30重量%以下するのがよい。Cは、含有量が増加すると脆性が大きくなるため、3重量%以下が適切である。

Si, Mn, Feは、含有量が増加した場合、靱性低下の原因となるため、Siは2重量%以下、Mnは、1重量%以下、Feは、2重量%以下にすることが望ましい。

硬質被膜を得る方法として、物理蒸着法、化学蒸着法、プラズマ溶射、溶射塩法等が知られているが、処理温度、密着性、被覆性等を考えれば、物理蒸着による方法が、優れており、特に、イオンブレイティング法が、近年、注目され、多用されている。

- 4 -

実際には、Co基合金により時計飾として必要な形状に形成された試料を処理箱内に入れ、イオンブレイティングを実施する前に、処理箱内を 5×10^{-5} torr以下に排気し、Arガスを導入して、スパッタクリーニングを行なつた。その後、窒素ガスを導入し、窒素分圧を $2 \sim 8 \times 10^{-4}$ torr、試料ケースを500~700℃にする。次に蒸発源であるTiを十分脱ガスし、電子ビームにより溶解、蒸発させ、プラズマ中で反応を促進させ、試料ケース表面上にTiNを被覆させる。この時のTiNの生成反応は、次式により促進される。



また、試料ケース表面上に被覆されたTiNは、黄金色を帯び、ガス分圧、処理温度等により、この色調を変化させることができる。

こうして、本発明において製造されうる硬質装飾時計飾は、表面層硬度Hv1000~2500という高硬度のため、耐摩耗性に富み、キズが付きにくい。

また、TiNを表面に被覆しているため、耐食性

- 6 -

表 2

ガス分圧	処理温度	処理時間
4.5×10^{-4} torr	580℃	2時間

が、向上し、通常、時計として携帯する場合には、十分なものである。さらに、美観な金色を呈するため、時計としての商品価値を高めており、今後の需要が相当に期待出来ると考えられる。

以下、実施例により説明する。

<実施例>

表1に示すような化学成分、及び硬度を有するCo基合金により、硬質時計部を製造し、これを表2に示すような条件で、TiNのイオンプレATINGを実施した。

表 1

試料	Cr	W	Ni	Co	Si	Mn	Fe	Co	硬直(Hv)
A	2882	343	0.17	150	0.73	0.69	150	残	400
B	2344	7.15	2055	290	1.83	—	0.22	残	860
C	2306	7.01	2147	293	1.59	—	0.24	残	1000
D	370	8.6	—	1.8	—	—	—	残	650
E	388	9.8	—	2.0	—	—	—	残	700
F	392	10.6	—	2.2	—	—	—	残	730

- 7 -

試料	硬直(Hv)	被膜厚(μm)
A	1300	1.1
B	1860	1.2
C	1920	1.3
D	1800	1.2
E	1820	1.2
F	1850	1.3

なお、本発明の実施例ではTiNについて述べたが、同様な方法によりTa₂N, ZrN, HfN等の金色窒化物膜を形成しても、TiNと同様な結果が得られた。又、上記窒化物を多層としてもよく、同様の結果が得られた。

更に、本発明は、実施例の他に、鼻ブタ、ガラス鏡、バンド、リユーズ等をいう。

以上

出願人 株式会社 防衛精工舎

代理人 弁理士 最上 務

- 9 -

- 8 -

手続補正書

川原能雄

昭和 54 年 月 日

特許庁長官 熊谷善三 殿

1. 事件の表示

昭和54年 特許願第161986号

2. 発明の名称

硬質時計用外装部品

3. 補正をする者

事件との関係 東京都中央区銀座4丁目3番4号

出願人 (236) 株式会社 防衛精工舎

代表取締役 中村 恒也

4. 代理人

東京都渋谷区神宮前2丁目6番8号

(4664) 弁理士 最上 務

連絡先 563-2111 内線 223-6 担当 長谷川

5. 補正命令の日付

昭和55年3月25日

6. 補正により増加する発明の数

0

7. 補正の対象

明細書(発明の名称)

8. 補正の内容

発明の名称で「時計用外装部品」とあるを「硬質時計用外装部品」に訂正する。

昭和56年3月10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第161986号

2. 発明の名称

硬化時計用外装部品

3. 補正をする者

事件と関係 出願人

東京都中央区銀座4丁目5番4号
(234) 株式会社 国防精工
代表取締役 中村 恒也

4. 代理人

〒150 東京都渋谷区神宮前2丁目6番8号

(4664) 弁理士 最上 務

連絡先 563-2111 内線 223~6 担当 長谷川



5. 補正により増加する発明の数

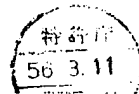
0

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

別紙の通り



6. 明細書8頁、表2中、処理温度の項

「580℃」とあるを

「550℃」に補正する。

以上

代理人 最上 務



1. 明細書3頁13行目

「同時の」とあるを

「同時の」に補正する。

2. 明細書4頁15行から20行目を削除する。

3. 明細書5頁6行目

「硬度Vv」とあるを

「硬度Hv」に補正する。

4. 明細書5頁12行と13行の間に以下の文を挿入する。

「硬質被膜を得る方法として、物理蒸着法、化学蒸着法、プラズマ溶射、溶融塩法等が知られているが、処理温度、密着性、被覆性等を考えば、物理蒸着による方法が、優れており、特に、イオンブレーティング法が、近年、注目され、多用されている。」

5. 明細書6頁7行目

「500~700℃」とあるを

「250℃~600℃」に補正する。

- 1 -